

PCI/JP03/00399
Rec'd PCT/PTO 08 JUL 2004

20.01.03

10/500140

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 1月21日

REC'D 14 MAR 2003

WIPO PCT

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-012103

[ST.10/C]:

[JP2002-012103]

出 願 人

Applicant(s):

関西ペイント株式会社

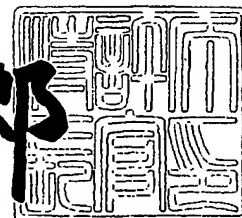
**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 2月25日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3010195

【書類名】 特許願

【整理番号】 10723

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09D 5/00
B05D 3/00

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内

【氏名】 瀬古 健治

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内

【氏名】 増田 和裕

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内

【氏名】 松野 吉純

【特許出願人】

【識別番号】 000001409

【氏名又は名称】 関西ペイント株式会社

【代表者】 白岩 保

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 000550

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書
【発明の名称】 塗膜形成方法
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 以下の組成からなる塗料組成物を被塗物に塗装後、加熱して熱硬化させ、さらに光照射してラジカル重合性不飽和基の重合による硬化で塗膜を形成させる塗膜形成方法、

塗料組成物：（A）1 分子中にラジカル重合性不飽和基を 1 個以上有する化合物、及び／又は（B）1 分子中にラジカル重合性不飽和基と熱硬化官能基を各 1 個以上有する樹脂、（C）熱硬化性樹脂組成物、（D）光重合開始剤、（E）有機溶剤を含有する。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、塗膜の焼き付け硬化乾燥にかかる時間の短縮、及び塗膜の焼き付け硬化乾燥に用いる塗装設備などの縮小（工程短縮）が可能となる塗膜形成方法に関するものであり、特に、自動車、二輪車、コンテナなどの塗膜形成に適したものである。

【0002】

【従来の技術およびその課題】 現在、提案されている塗膜形成方法としては、使用している樹脂が熱硬化性樹脂組成物であることから、乾燥炉による焼き付け熱硬化で塗膜を形成していた。

【0003】

例えば、一般的な自動車ラインの焼き付け工程においては、140℃で約40分程度、乾燥炉の長さにして約100m程度のスペースが必要となる。

近年、省エネルギーや生産性の向上の観点から、焼き付け時間の短縮や工程（ラインにおける塗装設備や工数）短縮が望まれており、光硬化のみ、または光硬化後かつ熱硬化によって塗膜を形成させる方法等が提案されている。しかし、これらの塗膜形成方法による塗膜は、付着性、仕上がり性、耐候性などの問題点が生じ易い。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明の目的は、現状の焼き付け乾燥炉による焼き付け熱硬化で塗膜を形成させたものと同様以上の性能（付着性、仕上がり性、耐候性など）を確保し、且つ省エネルギーや生産性の向上に寄与する塗膜形成方法に関するものである。

即ち、本発明は、

以下の組成からなる塗料組成物を被塗物に塗装後、加熱して熱硬化させ、さらに光照射してラジカル重合性不飽和基の重合による硬化で塗膜を形成させる塗膜形成方法、塗料組成物：（A）1分子中にラジカル重合性不飽和基を1個以上有する化合物、及び／又は（B）1分子中にラジカル重合性不飽和基と熱硬化官能基を各1個以上有する樹脂、（C）熱硬化性樹脂組成物、（D）光重合開始剤、（E）有機溶剤を含有する、ことに關する。

【0005】

【発明の実施の形態】 以下に、詳細に説明する。本発明の塗膜形成方法は、（A）1分子中にラジカル重合性不飽和基を1個以上有する化合物、または及び（B）1分子中にラジカル重合性不飽和基と熱硬化官能基を各1個以上有する樹脂、（C）熱硬化性樹脂組成物、（D）光重合開始剤、好ましくは、さらに（E）有機溶剤を含有する塗料組成物を使用する。

【0006】

ラジカル重合性不飽和基含有化合物（A）：

ラジカル重合性不飽和基含有化合物（A）としては、1分子中にラジカル重合性不飽和基を1個以上有する化合物であり、硬化性の観点から、2個以上有するのが好ましい。化合物（A）の具体例としては、例えば、1官能重合性モノマーとして、例えば、スチレン、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、シクロヘキセニル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、ε-カプロラクトン変性テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシポリエチレング

リコール（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、 ϵ -カプロラクトン変性ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-ブトキシプロピル（メタ）アクリレート、フタル酸モノヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、アロニックスM110（東亜合成）、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミドブチルエーテル、アクリロイルモルロリン、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N-ビニル-2-ピロリドンなどが挙げられる。

【0007】

2官能重合性モノマーとして、例えば、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、1,4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAエチレンオキサイド変性ジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAプロピレンオキサイド変性ジ（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ1-アクリロキシ3-メタクリロキシプロパン、トリシクロデカンジメタノールジ（メタ）アクリレート、ジ（メタ）アクリロイルオキシエチルアシッドフォスフェート、カヤラッドHX-220, 620, R-604, MANDA（以上日本化薬）などが挙げられる。

【0008】

3官能以上の重合性モノマーとして、例えば、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンエチレンオキサイド変性トリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンプロピレンオキサイド変性トリ（メタ）アクリレート、グリセリントリ（メタ）アクリレート、グリセリンエチレン

オキサイド変性トリ（メタ）アクリレート、グリセリンプロピレンオキサイド変性トリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、イソシアヌル酸エチレンオキサイド変性トリアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートなどが挙げられる。光硬化性、耐すり傷性等から2官能以上の重合性モノマーを使用するのが好ましい。これらの化合物は1種または2種以上併用して使用することができる。

【0009】

ラジカル重合性不飽和基を有する樹脂として、例えば、不飽和アクリル樹脂、不飽和ウレタン樹脂、不飽和エポキシ樹脂、ポリエステル（メタ）アクリレート、不飽和シリコン樹脂などが挙げられる。これらの樹脂は1種または2種以上併用、さらに上記の重合性モノマーを併用して使用することができる。

【0010】

1 分子中にラジカル重合性不飽和基と熱硬化官能基を有する樹脂（B）：

1 分子中にラジカル重合性不飽和基と熱硬化官能基を有する樹脂（B）としては、1 分子中にラジカル重合性不飽和基と熱硬化官能基を各1個以上有する樹脂であり、それぞれ複数個有することが好ましい。熱硬化官能基としては、水酸基、酸基、エポキシ基、イソシアネート基等の官能基を使用することができる。1 分子中にラジカル重合性不飽和基と熱硬化官能基を有する樹脂（B）として、例えば、ラジカル重合性不飽和基と水酸基を有するアクリル樹脂、ラジカル重合性不飽和基とカルボン酸を有するアクリル樹脂、ラジカル重合性不飽和基とエポキシ基を有するアクリル樹脂、ラジカル重合性不飽和基とイソシアネート基を有するアクリル樹脂、ラジカル重合性不飽和基と水酸基を有するポリエステル、ラジカル重合性不飽和基とカルボン酸を有するポリエステル、ラジカル重合性不飽和基とエポキシ基を有するクレゾールノボラック型エポキシ樹脂などが挙げられる。これらの樹脂は1種または2種以上併用して使用することができる。

【0011】

熱硬化性樹脂組成物（C）：

熱硬化性樹脂組成物（C）は、加熱により硬化して塗膜を形成できるものであ

り、例えば、水酸基含有アクリル樹脂、水酸基含有ポリエステル樹脂などの水酸基含有樹脂にアミノ樹脂、ポリイソシアネート化合物などの架橋剤を組み合わせたもの、カルボキシル基含有アクリル樹脂、カルボキシル基含有ポリエステル樹脂などのカルボキシル基含有化合物にエポキシ基含有化合物を組み合わせたものなどを挙げることができる。

【0012】

上記アクリル樹脂は重合性不飽和単量体の共重合体であり、水酸基含有アクリル樹脂は上記重合性不飽和単量体の一部に水酸基含有不飽和単量体を用いることにより、また、カルボキシル基含有アクリル樹脂は上記重合性不飽和単量体の一部にカルボキシル基含有不飽和単量体を用いるか、上記水酸基含有アクリル樹脂の水酸基にハーフエステル化反応によって多塩基酸無水物を開環付加することにより合成することができる。該多塩基酸無水物としては、無水フタル酸、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水ヘット酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水コハク酸等を挙げることができる。

【0013】

上記水酸基含有不飽和単量体としては、例えば、2-ヒドロキシルエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシルプロピル（メタ）アクリレート、ブタンジオールモノ（メタ）アクリレートなどが挙げられる。カルボキシル基含有不飽和単量体としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸などを挙げることができる。

【0014】

その他の重合性不飽和単量体としては、例えば、スチレン、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、シクロヘキセニル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、 ϵ -カプロラクトン変性テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル

(メタ) アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル (メタ) アクリレート、イソボルニル (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート、ヒドロキシエチル (メタ) アクリレートと ϵ -カプロラクトンとの付加物、ポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシ-3-ブトキシプロピル (メタ) アクリレート、フタル酸モノヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、アロニックスM110 (東亜合成 (株) 製)、N-メチロール (メタ) アクリルアミド、N-メチロール (メタ) アクリルアミドブチルエーテル、アクリロイルモルホリン、ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、N-ビニル-2-ピロリドンなどを挙げることができる。

【0015】

ポリエステル樹脂は、多塩基酸成分と多価アルコール成分とを常法の直接エステル化法又はエステル交換法により合成したものを使用できる。

【0016】

上記多塩基酸成分としては、例えば無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、コハク酸、フマル酸、アジピン酸、セバシン酸、無水マレイン酸などから選ばれる1種以上の二塩基酸及びこれらの酸の低級アルキルエステル化物が主として用いられ、必要に応じて無水トリメリット酸、メチルシクロヘキサトリカルボン酸、無水ピロメリット酸などの3価以上の多塩基酸などが併用される。また、酸成分として、安息香酸、クロトン酸、p-tert-ブチル安息香酸などの一塩基酸を分子量調整などの目的で併用することができ、ヤシ油脂肪酸、脱水ひまし油脂肪酸等の油脂肪酸を使用することも可能である。

【0017】

上記多価アルコール成分としては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチルペンタンジオール、1,4-ヘキサジオール、1,6-ヘキサジオールなどの二価アルコールが主に用いられ、さらに必要に応じてグリ

セリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどの3価以上の多価アルコールを併用することができる。これらの多価アルコールは単独で、あるいは2種以上を混合して使用することができる。また上記酸成分、アルコール成分の一部をジメチロールプロピオン酸、オキシピバリン酸、パラオキシ安息香酸など；これらの酸の低級アルキルエステル； ϵ -カプロラクトンなどのラクトン類などのオキシ酸成分に置き換えることもできる。

【0018】

水酸基含有ポリエステル樹脂は、多塩基酸と多価アルコールとを多価アルコールを過剰にして反応させることにより、また、カルボキシル基含有ポリエステル樹脂は、多塩基酸と多価アルコールとを多塩基酸過剰で反応させるか、上記水酸基含有ポリエステル樹脂の水酸基にハーフエステル化反応によって多塩基酸無水物を開環付加することにより合成される。ハーフエステル化に使用する多塩基酸無水物は、前記アクリル樹脂の合成に用いるものと同じ物が使用できる。また、カルボキシル基含有化合物として上記ポリエステル樹脂の原料として挙げた多塩基酸をそのまま使用することも可能である。

【0019】

水酸基含有樹脂に組み合わせるアミノ樹脂としては、メラミン樹脂、グアニミン樹脂、尿素樹脂などを用いることができ、中でも耐候性などの点からメラミン樹脂が好適である。また、これらのアミノ樹脂に硬化触媒を併用することもできる。

【0020】

ポリイソシアネート化合物としては、例えばヘキサメチレンジイソシアネートもしくはトリメチルヘキサメチレンジイソシアネートの如き脂肪族ジイソシアネート類；水素添加キシリレンジイソシアネートもしくはイソホロンジイソシアネートの如き環状脂肪族ジイソシアネート類；トリレンジイソシアネートもしくは4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートの如き芳香族ジイソシアネート類などの有機ジイソシアネートそれ自体、またはこれらの各有機ジイソシアネートと多価アルコール、低分子量ポリエステル樹脂もしくは水等との付加物、あるいは上記した如き各有機ジイソシアネート同志の環化重合体、更にはイソシアネー

ト・ビウレット体等を挙げることができ、また、これらのポリイソシアネート化合物をブロック化剤でブロックしたものも用いることができる。ブロックイソシアネート化合物を用いる場合には解離触媒を併用することが好ましい。

【0021】

カルボキシル基含有化合物と組み合わせるエポキシ基含有化合物としては、1分子中にエポキシ基を平均2個以上含有するものであれば特に制限はないが、耐候性などの点からは、エポキシ基含有不飽和単量体とその他の不飽和単量体とを共重合させてなるアクリル樹脂が好適である。これらの樹脂は1種または2種以上併用して使用することができる。

【0022】

1分子中にラジカル重合性不飽和基を1個以上有する化合物(A)、及び又は1分子中にラジカル重合性不飽和基と熱硬化官能基を各1個以上有する樹脂(B)と熱硬化性樹脂組成物(C)の固形分重量比は、特に制限されるものではないが、好ましくは、 $(A) \text{ 及び又は } (B) / (C) = 10 \sim 90 / 90 \sim 10$ 、さらに好ましくは、 $(A) \text{ 及び又は } (B) / (C) = 20 \sim 80 / 80 \sim 20$ の比がよい。

【0023】

光重合開始剤(D)：

光重合開始剤(D)としては、例えばベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシル-フェニルケトン、2-メチル-2-モルホリノ(4-チオメチルフェニル)プロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルフェニルフォスフィンオキシド、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルフェニルエトキシフォスフィンオキシド、ベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル、ヒドロキシベンゾフェノン、2-イソプロピルチオキサントン、2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2, 4-ジクロロチオキサントン、2, 4, 6-トリス

(トリクロロメチル)－S－トリアジン、2－メチル－4，6－ビス(トリクロロ)－S－トリアジン、2－(4－メトキシフェニル)－4，6－ビス(トリクロロメチル)－S－トリアジンなどが挙げられる。

【0024】

これらの光重合開始剤は単独で又は2種類以上を組合せて使用でき、その配合量はラジカル重合性不飽和基含有化合物(A)または及び1分子中にラジカル重合性不飽和基と熱硬化官能基を各1個以上有する樹脂(B)100重量部に対して光重合開始剤(D)が0.1～10重量部、好ましくは0.2～5重量部の範囲内が光硬化性の点から好ましい。

【0025】

また、上記光ラジカル重合開始剤による光重合反応を促進させるため、光増感促進剤を光重合開始剤と併用してもよい。併用し得る光増感促進剤としては、例えば、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、4－ジメチルアミノ安息香酸メチル、4－ジメチルアミノ安息香酸エチル、4－ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、安息香酸(2－ジメチルアミノ)エチル、ミヒラーケトン、4，4’－ジエチルアミノベンゾフェノン等の3級アミン系、トリフェニルホスフィン等のアルキルフォスフィン系、β－チオジグリコール等のチオエーテル系などが挙げられる。これらの光増感促進剤はそれぞれ単独で又は2種類以上を組合せて使用でき、その配合量はラジカル重合性不飽和基含有化合物(A)または及び1分子中にラジカル重合性不飽和基と熱硬化官能基を各1個以上有する樹脂100重量部(B)に対して0.1～5重量部の範囲内が好ましい。

【0026】

有機溶剤(E)：

さらに塗料組成物には、仕上がり性向上や作業性の面から有機溶剤を含有することが好ましく、そのような有機溶剤(E)としては、上記のラジカル重合性不飽和基含有化合物(A)、1分子中にラジカル重合性不飽和基と熱硬化官能基を各1個以上有する樹脂及び熱硬化性樹脂組成物(C)と実質的に反応しない不活性有機溶剤であれば特に制限なしに使用できる。具体的には、例えば、トルエン

、キシレン等の芳香族系溶剤；酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸メトキシブチル、酢酸アミル、酢酸メチルセロソルブ、セロソルブアセテート、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸カルビトール等の酢酸エステル系溶剤；ジオキサン、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル等のエーテル系溶剤；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤が挙げられる。これらのものは1種または2種以上組み合わせ、塗装条件などにより、その添加量は調整し使用される。本発明に使用する塗料組成物は、従来から公知の、顔料、紫外線吸収剤、表面調整剤、有機化合物などを必要に応じて添加することができる。

【0027】

本発明の塗膜形成方法は、自動車、二輪車、コンテナなどの被塗物に、塗装方法として、例えば、スプレー塗装方法、静電塗装方法、カーテンコート塗装方法などで塗膜を形成することができるが、この中でもスプレー塗装方法が好ましい。また塗膜形成方法としては、以下の工程をとる。被塗物に塗料組成物を塗装した後、

工程1. 加熱硬化する。加熱手段は、特に限定されるものではなく、例えば、熱風炉、電気炉、赤外線誘導加熱などの乾燥設備を適用できる。

加熱温度は、通常、50～200℃程度、好ましくは70～150℃程度の範囲にあることが適している。加熱時間は、特に制限されるものではないが、通常、5～30分の範囲が好適である。

【0028】

工程2. 光照射することにより、現行の熱硬化のみで塗膜を形成させたものと同等以上の性能を有する塗膜を形成する。

【0029】

光を照射する波長としては、通常、200～450nmの紫外線の範囲が適当であり、光重合開始剤の種類に応じて、感度の高い波長を有する照射源を適宜選択して使用することができる。紫外線の照射源としては、例えば、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノンランプ、カーボンアーク、メタルハライドランプ、太陽光などを挙げることができる。塗膜への紫外線照射条件は、通常、線量が100

～2,000 mJ/cm²、好ましくは500～1,500 mJ/cm²となる範囲が適している。照射時間としては、数分程度で塗膜を硬化することができる。

【0030】

【発明の効果】 本発明の塗膜を加熱硬化し、さらに光硬化することによって塗膜を形成する方法は、従来の焼き付け熱硬化のみで形成した塗膜と同等以上の性能（付着性、仕上がり性、耐候性など）を有し、さらに焼き付け時間の短縮やライン設備縮小などの省エネルギーや生産性の向上に寄与する。被塗物としては、自動車や二輪車用の最上層の上塗り塗膜形成方法として特に有効である。

【0031】

【実施例】 以下、実施例及び比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明する。本発明はこれらに限定されるものではない。なお、以下、「部」及び「%」はいずれも重量基準によるものとする。

【0032】

ラジカル重合性不飽和基含有化合物の製造例

製造例1 温度計、サーモスタット、攪拌機、還流冷却器及び空気吹込装置を備え付けた反応容器に、イソホロンジイソシアネート888部、2-ヒドロキシエチルアクリレート464部及びヒドロキノンモノメチルエーテル0.7部を仕込み、反応容器内に空気を吹き込みながら、80℃に昇温してその温度に5時間保ち、加えた2-ヒドロキシエチルアクリレートが実質的に全て反応したのを確認した後、ペンタエリスリトール136部、酢酸ブチル372部及びジブチルチンジラウレート0.2部を添加してさらに80℃に保持し、イソホロンジイソシアネートが実質的に全て反応したのを確認して冷却し、樹脂固形分80%のラジカル重合性不飽和基含有樹脂溶液（樹脂No. 1）を得た。樹脂No. 1.の数平均分子量は約1,500であり、1分子中にラジカル重合性不飽和基を約4個有する。

【0033】

ラジカル重合性不飽和基と熱硬化官能基を有する樹脂の製造例

製造例2 温度計、サーモスタット、攪拌機、還流冷却器及び滴下装置を備え

付けた反応容器に、酢酸ブチル480部を仕込み、窒素ガスを吹き込みながら130℃に加温した後、その温度を保持しながら滴下装置から下記のモノマーと開始剤との混合溶液を3時間かけて滴下した。

スチレン 200部

メチルメタクリレート 250部

シクロヘキシルメタクリレート 200部

2-ヒドロキシエチルメタクリレート 350部

2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル) 50部

滴下終了後、130℃で1時間熟成し、樹脂固形分70%の水酸基含有共重合体溶液を得た。得られた樹脂のGPC(ゲル透過クロマトグラフ)測定による数平均分子量は約8,000及び水酸基価は138mg KOH/gであった。この樹脂に製造例1中で製造したイソホロンジイソシアネートと2-ヒドロキシエチルアクリレートの付加化合物338部、ハイドロキノンモノメチルエーテル0.4部、酢酸ブチル145部及びジブチルチンジラウレート0.2部を仕込み、反応容器内に空気を吹き込みながら、80℃に昇温してその温度に5時間保ちイソシアネート基が実質的に全て反応したのを確認して冷却し、樹脂固形分70%のラジカル重合性不飽和基と水酸基を含有樹脂溶液(樹脂No. 2)を得た。樹脂No. 2の数平均分子量は約10,500であり、ラジカル重合性不飽和濃度は0.72mol/Kg及び水酸基価は68mg KOH/gであった。

【0034】

製造例3 温度計、サーモスタット、攪拌機、還流冷却器及び滴下装置を備え付けた反応容器に、酢酸ブチル480部を仕込み、窒素ガスを吹き込みながら、130℃に加温した後、その温度を保持しながら滴下装置から下記のモノマーと開始剤との混合溶液を3時間かけて滴下した。

スチレン 200部

メチルメタクリレート 300部

シクロヘキシルメタクリレート 150部

アクリル酸 350部

2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル) 50部

滴下終了後、130℃で1時間熟成し、樹脂固形分70%のカルボキシル基含有共重合体溶液を得た。得られた樹脂のGPC（ゲル透過クロマトグラフ）測定による数平均分子量は約8,000及び酸価は260であった。この樹脂にグリシジルメタアクリレート284部、ハイドロキノンモノメチルエーテル0.4部、酢酸ブチル122部及びテトラエチルアンモニウムブロマイド3部を仕込み、反応容器内に空気を吹き込みながら、110℃に昇温してその温度に5時間保ちグリシジル基が実質的に全て反応したのを確認して冷却し、樹脂固形分70%のラジカル重合性不飽和基と水酸基を含有樹脂溶液（樹脂No. 3）を得た。樹脂No. 3の数平均分子量は約10,000であり、ラジカル重合性不飽和濃度は1.50モル/Kg及び酸価は120mg KOH/gであった。

【0035】

熱硬化性樹脂の製造例

製造例4 温度計、サーモスタット、攪拌機、還流冷却器及び滴下装置を備え付けた反応容器に、酢酸ブチル480部を仕込み、窒素ガスを吹き込みながら130℃に加温した後、その温度を保持しながら滴下装置から下記のモノマーと開始剤との混合溶液を3時間かけて滴下した。

スチレン	200部
メチルメタクリレート	290部
シクロヘキシルメタクリレート	250部
2-ヒドロキシエチルメタクリレート	260部
2, 2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）	50部

滴下終了後、130℃で1時間熟成し、樹脂固形分70%の水酸基含有共重合体溶液（樹脂No. 4）を得た。得られた樹脂No. 4のGPC（ゲル透過クロマトグラフ）測定による数平均分子量は約8,000及び水酸基価は107であった。

【0036】

製造例5 温度計、サーモスタット、攪拌機、還流冷却器及び水分離器を備え付けた反応容器に、フタル酸296部、アジピン酸292部、エチレングリコール186部及びネオペンチルグリコール312部を入れ、160℃まで昇温した

。次いで、2時間かけて脱水しながら220℃に昇温した後、反応容器に少量のキシレンを入れ、縮合水を共沸して、加えた酸が実質的に全て反応したのを確認して冷却し、キシレンを入れ樹脂固形分80%の水酸基含有ポリエステル樹脂溶液（樹脂No. 5）を得た。得られた樹脂No. 5のGPC（ゲル透過クロマトグラフ）測定による数平均分子量は約1,000及び水酸基価は112であった。

【0037】

製造例6 温度計、サーモスタット、攪拌機、還流冷却器及び滴下装置を備え付けた反応容器に、酢酸ブチル480部を仕込み、窒素ガスを吹き込みながら、130℃に加温した後、その温度を保持しながら滴下装置から下記のモノマーと開始剤との混合溶液を3時間かけて滴下した。

スチレン	200部
メチルメタクリレート	300部
シクロヘキシルメタアクリレート	350部
アクリル酸	150部
2, 2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）	50部

滴下終了後、130℃で1時間熟成し、樹脂固形分70%のカルボキシル基含有共重合体溶液（樹脂No. 6）を得た。得られた樹脂No. 6のGPC（ゲル透過クロマトグラフ）測定による数平均分子量は約8,000及び酸価は111mg KOH/gであった。

【0038】

製造例7 温度計、サーモスタット、攪拌機、還流冷却器及び滴下装置を備え付けた反応容器に、酢酸ブチル480部を仕込み、窒素ガスを吹き込みながら、130℃に加温した後、その温度を保持しながら滴下装置から下記のモノマーと開始剤との混合溶液を3時間かけて滴下した。

スチレン	200部
メチルメタクリレート	250部
シクロヘキシルメタクリレート	250部
グリシジルメタクリレート	300部

2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル) 50部

滴下終了後、130℃で1時間熟成し、樹脂固形分70%のエポキシ基含有共重合体溶液(樹脂No. 7)を得た。得られた樹脂No. 7のGPC(ゲル透過クロマトグラフ)測定による数平均分子量は約8,000及びエポキシ当量は498であった。

【0039】

塗料組成物の製造例

製造例8 製造例1で得たラジカル重合性不飽和基含有樹脂溶液(樹脂No. 1)12.5部、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート10部、製造例4で得た水酸基含有共重合体溶液(樹脂No. 4)100部、及びサイメル235(三井サイテック社製、メチル/ブチル化メラミン樹脂)23部を攪拌混合後、イルガキュア819(チバスペシャルティケミカルズ社製、光ラジカル重合開始剤)を1.5部添加して溶解した後、さらに紫外線吸収剤等添加剤としてチヌビン400(チバスペシャルティケミカルズ社製)を1.5部及びチヌビン144(チバスペシャルティケミカルズ社製)を0.7部添加して溶解し、キシレンで希釈して、スプレー塗装の適性粘度であるフォードカップ#4(20℃)で25秒にして塗料組成物No. 1を得た。

【0040】

製造例9 製造例1で得たラジカル重合性不飽和基含有樹脂溶液(樹脂No. 1)12.5部、ペンタエリスリトールテトラアクリレート15部、製造例4の水酸基含有共重合体溶液(樹脂No. 4)100部及びスミジュールN-75(住友バイエルウレタン社製、商品名、ポリイソシアネート化合物、固形分75%)32部を攪拌混合後、イルガキュア184(チバスペシャルティケミカルズ社製、光ラジカル重合開始剤)を1.5部添加して溶解した後、さらに紫外線吸収剤等添加剤としてチヌビン400を2部、及びチヌビン144を1部添加して溶解し、キシレンで希釈して、スプレー塗装の適性粘度であるフォードカップ#4(20℃)で25秒にして塗料組成物No. 2を得た。

【0041】

製造例10 製造例2で得たラジカル重合性不飽和基と熱硬化官能基を有する

樹脂溶液（樹脂No. 2）100部、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート10部、及びスミジュールN-75を22部攪拌混合後、イルガキュア819（チバスペシャルティケミカルズ社製、商品名、光ラジカル重合開始剤）を5部添加して溶解した後、さらに紫外線吸収剤等添加剤としてチヌビン400を1.5部及びチヌビン144を0.7部添加して溶解し、キシレンで希釈して、スプレー塗装の適性粘度であるフォードカップ#4（20℃）で25秒にして塗料組成物No. 3を得た。

【0042】

製造例11 製造例2で得たラジカル重合性不飽和基と熱硬化官能基を有する樹脂溶液（樹脂No. 2）100部、製造例5の水酸基含有ポリエステル溶液（樹脂No. 5）100部及びサイメル235（三井サイテック社製、メチル／ブチル化メラミン樹脂）37部を攪拌混合後、イルガキュア819（チバスペシャルティケミカルズ社製、光ラジカル重合開始剤）を3部添加して溶解した後、さらに紫外線吸収剤等添加剤としてチヌビン400（チバスペシャルティケミカルズ社製）を1.5部及びチヌビン144（チバスペシャルティケミカルズ社製）を0.7部添加して溶解し、キシレンで希釈して、スプレー塗装の適性粘度であるフォードカップ#4（20℃）で25秒にして塗料組成物No. 4を得た。

【0043】

製造例12 製造例3で得たラジカル重合性不飽和基と熱硬化官能基を有する樹脂溶液（樹脂No. 3）100部、製造例7のエポキシ基含有共重合体溶液（樹脂No. 7）135部を攪拌混合後、イルガキュア819（チバスペシャルティケミカルズ社製、光ラジカル重合開始剤）を5部添加して溶解した後、さらに紫外線吸収剤等添加剤としてチヌビン400（チバスペシャルティケミカルズ社製）を0.6部、及びチヌビン144（チバスペシャルティケミカルズ社製）を0.3部添加して溶解し、キシレンで希釈して、スプレー塗装の適性粘度であるフォードカップ#4（20℃）で25秒にして塗料組成物No. 5を得た。

【0044】

製造例13 イソシアヌル酸エチレンオキサイド変性トリアクリレート10部、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート10部、製造例6のカルボキシル

基含有共重合体溶液（樹脂No. 6）72部、及び製造例7のエポキシ基含有共重合体溶液（樹脂No. 7）72部を攪拌混合後、イルガキュア819（チバスペシャルティケミカルズ社製、商品名、光ラジカル重合開始剤）を3部添加して溶解した後、さらに紫外線吸収剤等添加剤としてチヌビン400を2部、及びチヌビン144を1部添加して溶解し、キシレンで希釈して、スプレー塗装の適性粘度であるフォードカップ#4（20℃）で25秒にして塗料組成物No. 6を得た。

【0045】

製造例14（比較用）

製造例4で得た水酸基含有共重合体溶液（樹脂No. 4）100部、及びサイメル235（三井サイテック社製、メチルノブチル化メラミン樹脂）23部を攪拌混合後、紫外線吸収剤等添加剤としてチヌビン400を1部及びチヌビン144を0.5部添加して溶解し、キシレンで希釈して、スプレー塗装の適性粘度であるフォードカップ#4（20℃）で25秒にして塗料組成物No. 7を得た。

【0046】

製造例15（比較用）

製造例1で得たラジカル重合性不飽和基含有オリゴマー溶液（樹脂No. 1）100部、ペンタエリスリトールヘキサアクリレート30部、製造例4の水酸基含有共重合体溶液（樹脂No. 4）50部、及びサイメル235（三井サイテック社製、商品名、メチルノブチル化メラミン樹脂）11.5部を攪拌混合後、イルガキュア819（チバスペシャルティケミカルズ社製、光ラジカル重合開始剤）を3部添加して溶解した後、さらに紫外線吸収剤等添加剤としてチヌビン400（チバスペシャルティケミカルズ社製）を2部、及びチヌビン144（チバスペシャルティケミカルズ社製）を1部添加して溶解し、キシレンで希釈して、スプレー塗装の適性粘度であるフォードカップ#4（20℃）で25秒にして塗料組成物No. 8を得た。

【0047】

表1に、塗料組成物No. 1～塗料組成物No. 8の配合内容を示す。

【0048】

【表 1】

表1

	製造例8	製造例9	製造例10	製造例11	製造例12	製造例13	製造例14	製造例15
塗料組成物	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6	No. 7	No. 8
樹脂No. 1	12.5	12.5						100
樹脂No. 2			100	100				
樹脂No. 3					100			
樹脂No. 4	100	100					100	50
樹脂No. 5				100				
樹脂No. 6						72		
樹脂No. 7					135	72		
樹脂No. 8								
インシマール酸エチレンオキサイド 変性トリアクリレート						10		
ペンタエリスリトールテトラアクリレート		15			10	10		30
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	10		10					
サイメル235	23			37			23	11.5
スミジュールN-75		32	22					
イルガキュア184		1.5						
イルガキュア819	1.5		5	3	5	3		3
チヌビン400	1.5	2	1.5	1.5	0.6	2	1	2
チヌビン144		1	0.7	0.7	0.3	1	0.5	1

試験用素材板の作成

リン酸亜鉛化成処理を施したのダル鋼板（縦25cm×横25cm×厚さ0.8mm）上にエポキシ系カチオン電着塗料を乾燥膜厚約20 μ mとなるように電着塗装し、170℃で20分間焼き付けた後、#400のサンドペーパーで研ぎ、石油ベンジンで拭いて脱脂した。その上に自動車用中塗りサーフェーサーを乾燥膜厚が約25 μ mになるようにエアスプレー塗装し、140℃で30分間焼き付けた後、#400のサンドペーパーで水研ぎし、水切り乾燥した。さらにその上に白色のベースコート用塗料を膜厚20 μ mになるように塗装し、140℃で30分間加熱し塗膜を硬化させた後、#400のサンドペーパーで水研ぎし、水切り乾燥し、石油ベンジンで拭いて脱脂し試験用素材板とした。

【0049】

実施例 1

上記、試験用素材板を垂直に置き、上側15cmの部分に塗料組成物No. 1をエアスプレーで硬化塗膜が40 μ mになるように塗装して、140℃-20分にて加熱した後、ごみ、ブツ等のあった部分を補修して部分塗装後、さらに120W/cmのメタルハライドランプで1000mJ/cm²紫外線照射して（約10秒）光硬化し、上塗り塗膜を形成した。

【0050】

実施例 2～6

実施例1の塗料組成物No. 1に代えて、塗料組成物No. 2～No. 6を用い、表1の温度－時間にて加熱し、実施例1と同様に光源を照射して、上塗り塗膜を形成した。

【0051】

比較例1

製造例14で得た塗料組成物No. 7を塗装し、光源を照射することなく、乾燥機にて140℃で40分間加熱するのみで塗膜を硬化し、上塗り塗膜を形成した。

【0052】

比較例2～5

塗料組成物No. 1、No. 2、No. 6及びNo. 8をエアスプレーで硬化塗膜が40 μ mになるように塗装し、120W/cmのメタルハライドランプで1000mJ/cm²紫外線照射して光硬化した後、次に、140℃－20分にて加熱し、上塗り塗膜を形成した。

【0053】

表2に塗膜形成の条件と試験結果を示す。

【0054】

【表 2】

表2

塗料組成物 No.			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
工程	加熱条件	温度 (°C) - 時間 (分)	1	2	3	4	5	6
1	加熱後	塗面平滑性(注1)	140-20	140-10	80-15	140-20	110-15	110-20
		キシレンラビング性(注2)	○	○	○	○	○	○
2	照射条件	1000mJ/cm ² の照射	あり	あり	あり	あり	あり	あり
		塗面平滑性(注1)	平滑	平滑	平滑	平滑	平滑	平滑
	照射後	キシレンラビング性(注2)	○	○	○	○	○	○
		付着性(注3)	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
		60度鏡面光沢度(注4)	95	94	96	95	95	95
		促進耐水性(注5)	◎	◎	◎	◎	◎	◎

塗料組成物 No.			比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
工程	照射条件	1000mJ/cm ² の照射	7	1	2	6	8
1	照射後	塗面平滑性(注1)	なし	あり	あり	あり	あり
		キシレンラビング性(注2)	—	波状	波状	波状	波状
2	加熱条件	温度 (°C) - 時間 (分)	140-40	140-20	140-10	140-20	140-20
		塗面平滑性(注1)	○	ゆず肌	ゆず肌	ゆず肌	ゆず肌
	加熱後	キシレンラビング性(注2)	○	○	○	○	○
		付着性(注3)	100/100	100/100	100/100	100/100	80/100
		60度鏡面光沢度(注4)	90	82	85	81	95
		促進耐水性(注5)	◎	△	△	△	○

(注1) 塗面平滑性：目視で、塗膜の表面状態を評価した。

○は、問題なく良好。

【0055】

(注2) キシレンラビング性：キシレンを含ませたガーゼで塗面を往復50回拭いたのち塗面を観察した。評価基準は以下の通りである。

○は、塗面に変化がなく良好、

△は、塗面に傷が認められ硬化性が劣る、

×は、塗膜表面がキシレンで溶解し硬化性が著しく劣る。

【0056】

(注3) 付着性：カッターナイフで1mm×1mm角の枅を基盤目状に傷つけ、セロテープを貼り、上方に引き上げた後、塗膜が塗板上に残っている数を調べた。

【0057】

(注4) 60度鏡面光沢度：JIS K-5400 7.6 (1990) に準じて測定した。

【0058】

(注5) 促進耐候性：サンシャインウェザーオメーターを用いて、1000時間試験後の外観を調べた

◎は、ほとんど初期とかわらない光沢を保っている

○は、光沢低下が認められるが、ワレや白化等の欠陥がない

△は、光沢低下、白化現象が認められる

×は、著しい光沢低下、ヒビワレ、白化現象が認められる

【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 被塗物に対して補修作業が容易で、かつ耐すり傷性に優れた塗膜を提供すること。

【解決手段】 1. 以下の組成からなる塗料組成物を被塗物に塗装後、加熱して熱硬化させ、さらに光照射してラジカル重合性不飽和基の重合による硬化で塗膜を形成させる塗膜形成方法、

塗料組成物：（A）1分子中にラジカル重合性不飽和基1個以上有する化合物、及び／又は（B）1分子中にラジカル重合性不飽和基と熱硬化官能基を各1個以上有する樹脂、（C）熱硬化性樹脂組成物、（D）光重合開始剤、（E）有機溶剤を含有する。

【選択図】

なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-012103
受付番号	50200072541
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成14年 1月22日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年 1月21日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000001409]

1. 変更年月日 1990年 8月 9日

[変更理由] 新規登録

住 所 兵庫県尼崎市神崎町33番1号

氏 名 関西ペイント株式会社